



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109713323 B

(45) 授权公告日 2021.02.09

(21) 申请号 201811469538.1

H01M 4/92 (2006.01)

(22) 申请日 2018.11.27

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108075140 A, 2018.05.25

申请公布号 CN 109713323 A

CN 102430413 A, 2012.05.02

JP 2013230415 A, 2013.11.14

(43) 申请公布日 2019.05.03

US 2012149555 A1, 2012.06.14

(73) 专利权人 浙江大学

CN 101940952 A, 2011.01.12

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

CN 107123816 A, 2017.09.01

CN 102276490 A, 2011.12.14

CN 1783556 A, 2006.06.07

(72) 发明人 和庆钢 陈亨权 高腾洋

审查员 林娟

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司 33200

代理人 万尾甜 韩介梅

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

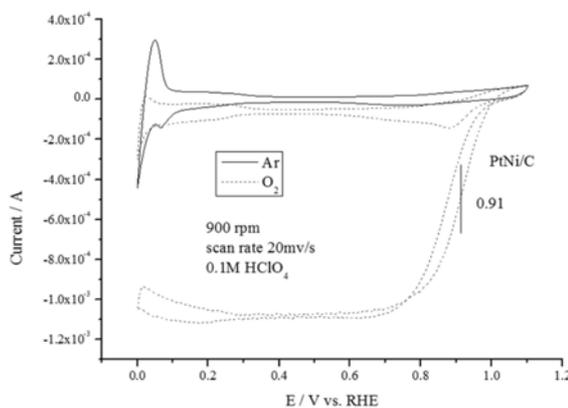
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种PtNi/C合金催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种PtNi/C合金催化剂的制备方法。本发明以目前已经商业化的Pt/C和乙酰丙酮镍为前驱体,以乙醇为溶剂,采用浸渍、热还原的方法制备了一种PtNi/C合金催化剂,并应用于燃料电池阴极的ORR反应。该催化剂在ORR反应的半电池测试中展现出了超越目前商业化Pt/C催化剂的性能。



1. 一种PtNi/C合金催化剂的制备方法,其特征在于,采用如下方法制得:将乙酰丙酮镍溶解于乙醇中,并加入金属负载量20%的商业Pt/C催化剂,通过超声分散使得该体系形成均匀分布的类胶体溶液,将溶剂挥发获得粉末,经氢气热还原后,洗涤烘干制得PtNi/C合金催化剂;所述的氢气热还原是指在含氢气的氛围下进行热处理;所述的热处理具体为:以升温速率为2~5 °C/min,从室温升温至350°C,在该温度下停留1h后再以2~5 °C/min升温至600°C,在600°C下停留1h,然后再以2~5 °C/min升温至700°C,在该温度下停留2~3h后,自然降温。

2. 根据权利要求1所述的PtNi/C合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述的乙酰丙酮镍与商业Pt/C催化剂中镍与Pt摩尔比为1:1。

3. 根据权利要求1所述的PtNi/C合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述的超声不少于1小时。

4. 根据权利要求1所述的PtNi/C合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述的含氢气的氛围是指热处理时气氛为氢气与氩气的混合,其中氢气的体积占比为5%。

一种PtNi/C合金催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种PtNi/C合金催化剂的制备方法,该催化剂可应用于燃料电池阴极氧还原(Oxygen Reduction Reaction,ORR)反应中。

背景技术

[0002] Pt/C一直被认为是低温燃料电池最好的催化剂。无论是对于其阳极的HOR反应还是阴极的ORR都具有优异的催化活性。但是铂的储量稀少,价格昂贵,严重影响了Pt/C催化剂在燃料电池产业化中的应用。本发明采用Pt与Ni的金属合金催化剂来替代传统的Pt/C。研究表明,Pt基合金催化剂,不仅可以降低铂的用量,而且可以通过改变Pt的d能带电子状态,来提高其催化活性。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种PtNi/C合金催化剂的制备方法,该方法通过浸渍还原来制备PtNi/C合金催化剂,可有效降低Pt的用量并提高催化剂活性。

[0004] 本发明的PtNi/C合金催化剂的制备方法,如下:将乙酰丙酮镍溶解于乙醇中,并加入商业Pt/C催化剂,通过超声分散使得该体系形成均匀分布的类胶体溶液,将溶剂挥发获得粉末,经氢气热还原后,洗涤烘干制得PtNi/C合金催化剂。

[0005] 上述方案中,所述的乙酰丙酮镍与商业Pt/C催化剂中镍与Pt摩尔比优选为1:1。

[0006] 所述的超声通常应不少于1小时。

[0007] 所述的氢气热还原是指在含氢气的氛围下进行热处理。气氛优选为氢气与氩气的混合,其中氢气的体积占比为5%。

[0008] 热处理具体为:以升温速率为2~5°C/min,从室温升温至350°C,在该温度下停留1h后再以2~5°C/min升温至600°C,在600°C下停留1h,然后再以2~5°C/min升温至700°C,在该温度下停留2~3h后,自然降温。

[0009] 与已有的技术相比,本发明的有益效果是:

[0010] 本发明以目前已经商业化的Pt/C催化剂和乙酰丙酮镍为前驱体,以乙醇为溶剂,采用浸渍热还原的方法制备获得PtNi/C合金催化剂,可应用于燃料电池阴极的ORR反应,该催化剂在ORR反应的半电池测试中展现出了超越目前商业化Pt/C催化剂的性能,即相对于商业Pt/C催化剂,本发明制得的催化剂活性增高,且可有效降低铂的金属用量,尤其是采用慢速升温的三段式保温处理方法,更有利于获得高活性PtNi/C合金催化剂。

附图说明

[0011] 图1是本发明制得的PtNi/C合金催化剂的HR-TEM图;

[0012] 图2是实施例1制得的PtNi/C在氩气以及氧气氛围的0.1M的HClO₄溶液中的电化学表现;

- [0013] 图3是商业化的Pt/C在氩气以及氧气氛围的0.1M的HClO₄溶液中的电化学表现；
- [0014] 图4是对比例2制得的PtNi/C在氧气氛围的0.1M的HClO₄溶液中的电化学表现；
- [0015] 图5是对比例3制得的PtNi/C在氧气氛围的0.1M的HClO₄溶液中的电化学表现；
- [0016] 图6是对比例4制得的PtNi/C在氧气氛围的0.1M的HClO₄溶液中的电化学表现；

具体实施方案

[0017] 实施例1

[0018] 制备PtNi/C合金催化剂：

[0019] 1) 取13.2mg乙酰丙酮镍溶解于100mL的无水乙醇溶液中，取40mg金属负载量为20%的Johnson Matthey的Pt/C分散于上述溶液。

[0020] 2) 将步骤1) 中获得溶液超声至少1小时，形成均匀分布的类胶体溶液(即ink溶液)。

[0021] 3) 将步骤2) 中溶液加热并电磁搅拌使溶剂挥发，最后得到无溶剂的混合物粉末。

[0022] 4) 将步骤3) 中获得的混合物粉末置于石英舟中，置于氢气氛围中按设定的升温程序进行加热还原；升温程序为：

[0023] 起始温度为室温，以升温速率为2~5°C/min，升温至350°C，保持在该温度下停留1h，然后以2~5°C/min升温至600°C，在600°C下停留1h，然后以2~5°C/min升温至700°C，在该温度下停留2~3h，自然降温，获得PtNi/C合金催化剂。

[0024] 图1为本例制得的催化剂的HR-TEM图，图中可以清楚的观察到超晶格峰(001)，证明已经形成合金，且形成的是有序的合金Ordered-PtNi/C(O-PtNi/C)，颗粒尺寸在5~10nm。

[0025] 以异丙醇和水的混合物作为溶剂，将制得的PtNi/C分散于异丙醇和水的混合溶液中，超声数小时，待其均匀分散后，滴在玻碳电极上，使其催化剂的金属负载量为30μg/cm²。在异丙醇的气氛中待其溶剂挥发后，在电化学工作站上进行半电池测试。测试的环境为0.1M的HClO₄溶液，先在氩气饱和的HClO₄溶液中，在0V到1.1V的电压范围中来回扫描进行活化。然后在氧气饱和的HClO₄溶液中测试其氧还原活性，再加转数测试其在900rpm下的半波电位。其测试结果如图2。其半波电位为0.91V。

[0026] 对比例1

[0027] 取金属负载量为20%的Johnson Matthey商业Pt/C催化剂，以异丙醇和水的混合物作为溶剂，将Pt/C分散于异丙醇和水的混合溶液中，超声数小时，待其均匀分散后，滴在玻碳电极上，使其催化剂的金属负载量为30μg/cm²。在异丙醇的气氛中待其溶剂挥发后，在电化学工作站上进行半电池测试。测试的环境为0.1M的HClO₄溶液，先在氩气饱和的HClO₄溶液中，在0V到1.1V的电压范围中来回扫描进行活化。然后在氧气饱和的HClO₄溶液中测试其氧还原活性，再加转数测试其在900rpm下的半波电位。其测试结果如图3。其半波电位为0.90V。

[0028] 对比例2

[0029] 制备PtNi/C合金催化剂：

[0030] 1) 取13.2mg乙酰丙酮镍溶解于100mL的无水乙醇溶液中，取40mg金属负载量为20%的Johnson Matthey的Pt/C分散于上述溶液。

[0031] 2) 将步骤1)中获得溶液超声至少1小时,形成均匀分布的类胶体溶液(即ink溶液)。

[0032] 3) 将步骤2)中溶液加热并电磁搅拌使溶剂挥发,最后得到无溶剂的混合物粉末。

[0033] 4) 将步骤3)中获得的混合物粉末置于石英舟中,置于氢气氛围中按设定的升温程序进行加热还原;升温程序为:

[0034] 起始温度为室温,以升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温至 350°C ,保持在该温度下停留1h,然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 600°C ,在 600°C 下停留1h,然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 700°C ,在该温度下停留2~3h,自然降温,获得PtNi/C合金催化剂。

[0035] 以异丙醇和水的混合物作为溶剂,将制得的PtNi/C分散于异丙醇和水的混合溶液中,超声数小时,待其均匀分散后,滴在玻碳电极上,使其催化剂的金属负载量为 $30\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。在异丙醇的气氛中待其溶剂挥发后,在电化学工作站上进行半电池测试。测试的环境为0.1M的 HClO_4 溶液,先在氩气饱和的 HClO_4 溶液中,在0V到1.1V的电压范围中来回扫描进行活化。然后在氧气饱和的 HClO_4 溶液中测试其氧还原活性,再加转数测试其在900rpm下的半波电位。其测试结果如图4。其半波电位为0.87V。

[0036] 对比例3

[0037] 制备PtNi/C合金催化剂:

[0038] 1) 取13.2mg乙酰丙酮镍溶解于100mL的无水乙醇溶液中,取40mg金属负载量为20%的Johnson Matthey的Pt/C分散于上述溶液。

[0039] 2) 将步骤1)中获得溶液超声至少1小时,形成均匀分布的类胶体溶液(即ink溶液)。

[0040] 3) 将步骤2)中溶液加热并电磁搅拌使溶剂挥发,最后得到无溶剂的混合物粉末。

[0041] 4) 将步骤3)中获得的混合物粉末置于石英舟中,置于氢气氛围中按设定的升温程序进行加热还原;升温程序为:

[0042] 起始温度为室温,以升温速率为 $2\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 350°C ,在 350°C 下停留1h,然后以 $2\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 700°C ,在该温度下停留2~3h,自然降温,获得PtNi/C合金催化剂。

[0043] 以异丙醇和水的混合物作为溶剂,将制得的PtNi/C分散于异丙醇和水的混合溶液中,超声数小时,待其均匀分散后,滴在玻碳电极上,使其催化剂的金属负载量为 $30\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。在异丙醇的气氛中待其溶剂挥发后,在电化学工作站上进行半电池测试。测试的环境为0.1M的 HClO_4 溶液,先在氩气饱和的 HClO_4 溶液中,在0V到1.1V的电压范围中来回扫描进行活化。然后在氧气饱和的 HClO_4 溶液中测试其氧还原活性,再加转数测试其在900rpm下的半波电位。其测试结果如图5。其半波电位为0.875V。

[0044] 对比例4

[0045] 制备PtNi/C合金催化剂:

[0046] 1) 取13.2mg乙酰丙酮镍溶解于100mL的无水乙醇溶液中,取40mg金属负载量为20%的Johnson Matthey的Pt/C分散于上述溶液。

[0047] 2) 将步骤1)中获得溶液超声至少1小时,形成均匀分布的类胶体溶液(即ink溶液)。

[0048] 3) 将步骤2)中溶液加热并电磁搅拌使溶剂挥发,最后得到无溶剂的混合物粉末。

[0049] 4) 将步骤3)中获得的混合物粉末置于石英舟中,置于氢气氛围中按设定的升温程

序进行加热还原;升温程序为:

[0050] 起始温度为室温,以升温速率为 $2\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 600°C ,在 600°C 下停留1h,然后以 $2\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 700°C ,在该温度下停留 $2\sim 3\text{h}$,自然降温,获得PtNi/C合金催化剂。

[0051] 以异丙醇和水的混合物作为溶剂,将制得的PtNi/C分散于异丙醇和水的混合溶液中,超声数小时,待其均匀分散后,滴在玻碳电极上,使其催化剂的金属负载量为 $30\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。在异丙醇的气氛中待其溶剂挥发后,在电化学工作站上进行半电池测试。测试的环境为 0.1M 的 HClO_4 溶液,先在氩气饱和的 HClO_4 溶液中,在 0V 到 1.1V 的电压范围中来回扫描进行活化。然后在氧气饱和的 HClO_4 溶液中测试其氧还原活性,再加转数测试其在 900rpm 下的半波电位。其测试结果如图6。其半波电位为 0.89V 。

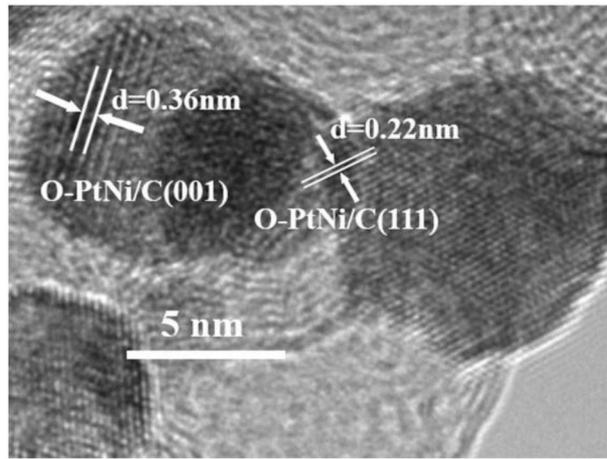


图1

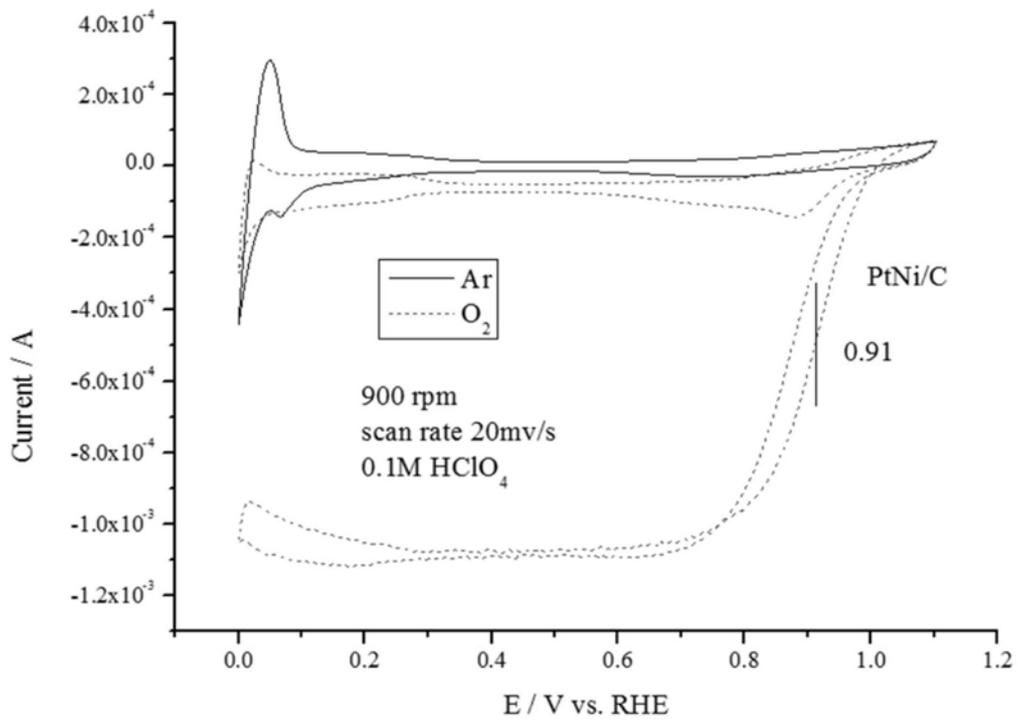


图2

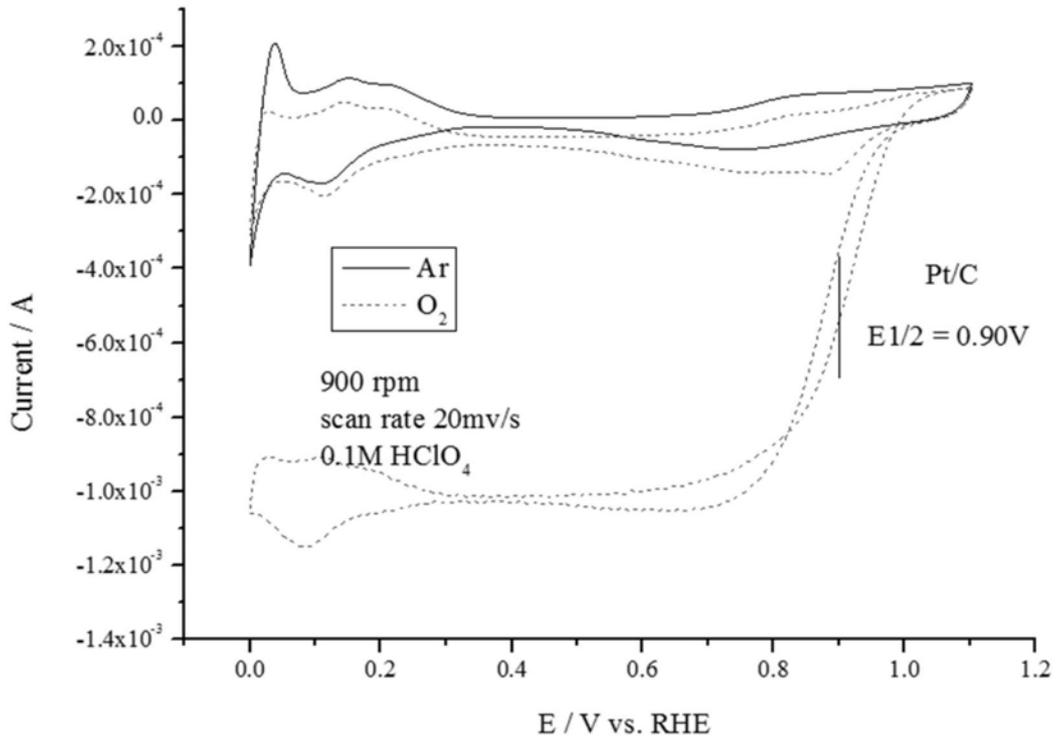


图3

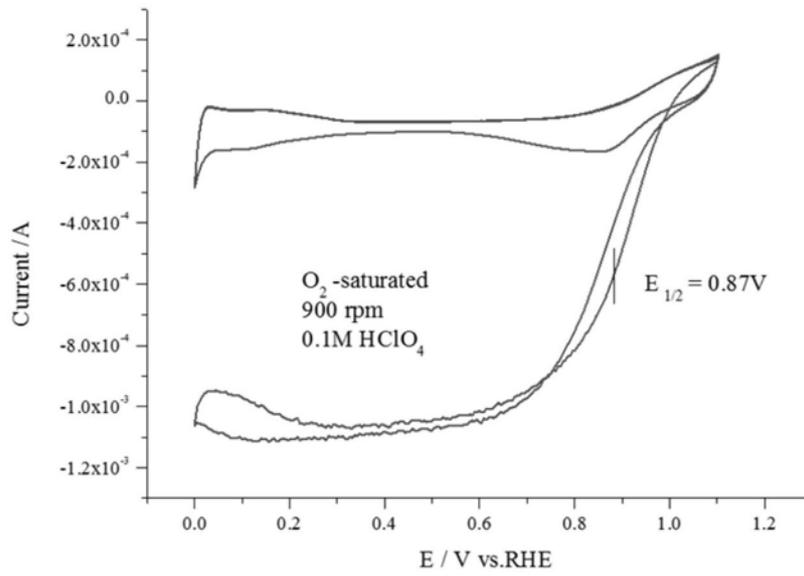


图4

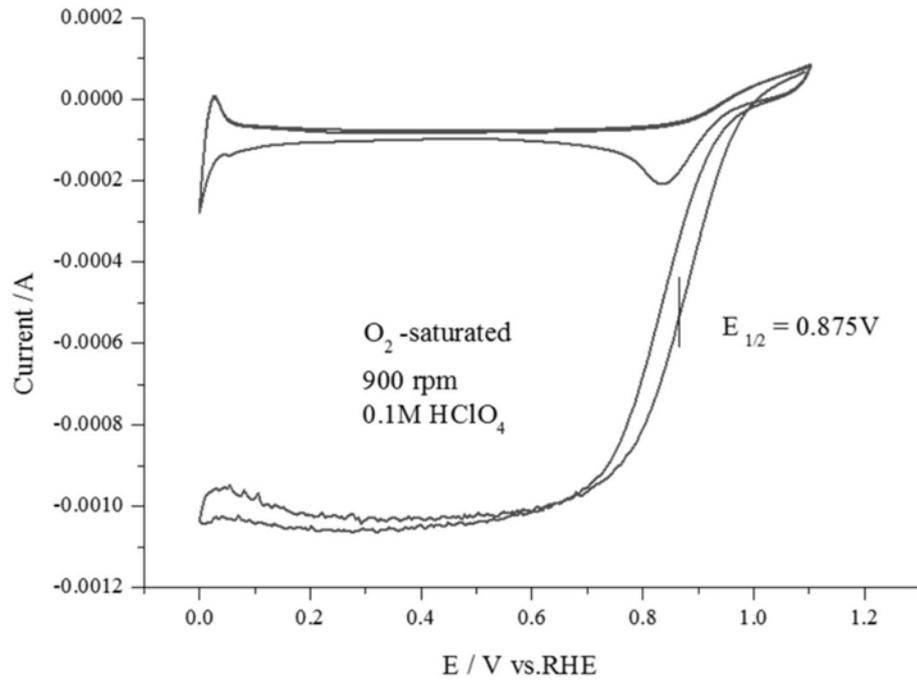


图5

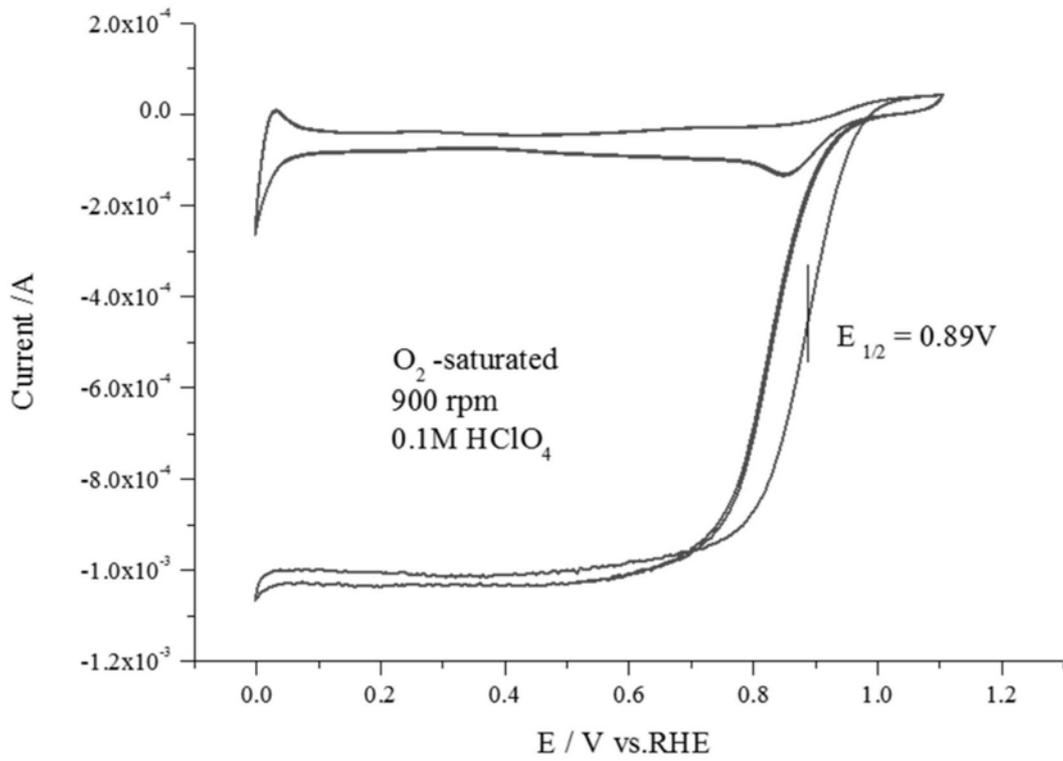


图6